

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **08073963 A**

(43) Date of publication of application: **19.03.96**

(51) Int. Cl.

C22C 1/05
C23C 14/34

(21) Application number: **06214942**

(22) Date of filing: **08.09.94**

(71) Applicant: **JAPAN METALS & CHEM CO LTD**

(72) Inventor:
KOBAYASHI KENICHI
MATSUNAMI YUKIO
FUJINUMA TATSUHIKO
TOMIOKA HIDENORI

**(54) PRODUCTION OF SINTERED COMPACT FOR
HIGH-OXYGEN CHROMIUM TARGET**

(57) Abstract:

PURPOSE: To advantageously produce a sintered compact for a Cr target capable of preventing the generation of oxide dust at the time of forming a thin film of the target material on a magnetic recording medium and capable of increasing recording density.

CONSTITUTION: When a sintered compact for a Cr

target contg. chromium oxide grains dispersed in metal Cr is produced, metal Cr powder contg. soluble oxygen or oxide crystals is optionally mixed with chromium oxide powder and the resultant powder is subjected to hot isostatic pressing to obtain the objective sintered compact contg. chromium oxide grains of 0.1-100 μ m grain size deposited or grown in metal Cr.

COPYRIGHT: (C)1996,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-73963

(43) 公開日 平成8年(1996)3月19日

(51) Int.Cl. ⁹	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 2 C 1/05	E			
C 2 3 C 14/34	A	8939-4K		

審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 4 頁)

(21) 出願番号 特願平6-214942

(22) 出願日 平成6年(1994)9月8日

(71) 出願人 000231372

日本重化学工業株式会社
東京都中央区日本橋小網町8番4号

(72) 発明者 小林 賢一

山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二
重2の232 日本重化学工業株式会社小国
工場内

(72) 発明者 松波 幸男

山形県西置賜郡小国町大字小国町字滝ノ二
重2の232 日本重化学工業株式会社小国
工場内

(74) 代理人 弁理士 小川 順三 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高酸素クロムターゲット用焼結成形体の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 磁気記録媒体上にターゲット材の薄膜を形成させる際に起こる酸化物の発塵現象が防止できると共に、記録密度の向上を図ることができるクロムターゲット用焼結成形体を有利に製造する技術を提案すること。

【構成】 金属クロム中に、クロム酸化物結晶粒子を分散させてなるクロムターゲット用焼結成形体を製造するにあたり、固溶酸素または酸化物結晶を含有する金属クロム粉末および／または酸化クロム粉末とを混合し、次いで、その混合粉末を熱間静水圧プレス成形処理することにより、金属クロム中に、粒径0.1～100 μmのクロム酸化物結晶粒子を析出または結晶成長させた焼結体とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 金属クロム中に、クロム酸化物結晶粒子を分散させてなるクロムターゲット用焼結成形体を製造するにあたり、固溶酸素またはクロム酸化物結晶を含有する金属クロム粉末を直接、熱間静水圧プレス成形処理することにより、金属クロム中に、粒径 0.1~100 μm のクロム酸化物結晶粒子を析出または結晶成長させた焼結体とすることを特徴とする高酸素クロムターゲット用焼結成形体の製造方法。

【請求項2】 金属クロム中に、クロム酸化物結晶粒子を分散させてなるクロムターゲット用焼結成形体を製造するにあたり、固溶酸素またはクロム酸化物結晶を含有する金属クロム粉末および／または酸化クロム粉末とを混合し、次いで、その混合粉末を熱間静水圧プレス成形処理することにより、金属クロム中に、粒径 0.1~100 μm のクロム酸化物結晶粒子を析出または結晶成長させた焼結体とすることを特徴とする高酸素クロムターゲット用焼結成形体の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、酸素含有量の高いクロムターゲット用焼結成形体の製造方法に関し、特に、スパッタリングによる成膜時の発塵現象を効果的に防止して磁気特性に優れたクロムターゲット用原料（焼結成形体）を製造する技術に関しての提案である。

【0002】

【従来の技術】 近年、スパッタリング法は、エレクトロニクスや光学、精密機器、切削工具等の分野において、薄膜形成技術の一つとして広く採用されている。このスパッタリング法は、蒸着源となる材料を成形加工して得たターゲットに、アルゴンその他のイオンを衝突させ、このとき発生した金属粒子を、基板やウエハー等の被蒸着材上に堆積させることにより、薄膜を形成する技術として有効な方法の一つである。

【0003】 このような方法に用いられるターゲット用原料として、最近、光学特性、電気特性および耐食性に優れたクロムが脚光を浴びている。即ち、このクロムは、Co-Ni等の磁気記録媒体における下地薄膜等の蒸着源（ターゲット）として注目されているものの一つである。このような背景の下で最近、クロムターゲット用原料についての研究、即ち、溶解 casting や粉末冶金による金属クロムの製造方法についての研究が種々なされてきた。

【0004】 例えば、粉末冶金法によって金属クロムを製造する方法として、高純度の金属クロム粉末を熱間静水圧プレス（以下、「HIP」という。）処理によって、加圧成形する方法などが知られている。また、特公平4-48868号公報には、O:1000ppm以下、N:300ppm以下、残部実質的にCrからなる磁気記録媒体の磁性薄膜の下地膜形成用クロムターゲット部材が開示されて

いるが、この公報の開示においても、上記粉末冶金法によって作製した高純度クロムを用いることが好ましい旨の記載がある。なお、これらの従来技術の特徴は、不純物元素であるO、Nに着目し、O、N量を一定量以下に押さえることにより、高い保磁力と高いスパッター速度を得るという点にある。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】 ところで、磁気記録媒体の保磁力や角型比を向上させるには、上記従来技術にも開示されているように、不純物は少ない方が好ましく、それ故に、O、N等の不純物元素の少ないことが望ましいとされてきた。

【0006】 ところが、最近の研究によると、高い記録密度を有する磁気記録媒体を得るためには、不純物元素は常に少ない方がよいわけではなく、逆に、酸素含有量が高い方が記録密度の向上に寄与する場合があることが判ってきた。底で最近では、酸素含有量の高いクロムターゲットおよびその原料の供給が求められるようになってきている。

【0007】 しかしながら、一般に、クロム中の酸素固溶限は極めて低く、例えば数千ppmの酸素をクロム中に添加し、800℃以上の熱履歴を受けると、酸素のほとんどはクロム酸化物(Cr_2O_3)として介在物の形態で存在することが知られている。

【0008】 そのため、このような介在物がターゲット中に無秩序に存在すると、スパッタリングによる成膜の際に、当該介在物の帯電あるいは局部的な異常放電等を誘発し、その結果、介在物が破壊され、あるいは介在物がターゲットより離脱し、成膜槽中を浮遊する、いわゆる発塵現象を引き起こすという問題を生じる。

【0009】 このような発塵は、発塵により浮遊した介在物粒子が、成膜時に、膜中に取り込まれるか、あるいは膜上に付着して突起を形成することから、磁性体の記録密度の向上を図る上で好ましくない現象であった。特に、近年の記録密度の増加に伴って磁気ヘッドのフライングハイトが1 μm 以下と低くなると、磁性体膜に存在する上記突起とヘッドが衝突する、いわゆるヘッドクラッシュという致命的な故障を生ずる可能性が高くなる傾向にあった。

【0010】 そこで本発明の目的は、クロムターゲットに使用する高酸素含有金属クロムの焼結成形体を有利に製造するための技術を提案することであり、具体的には、磁気記録媒体上にターゲット材の薄膜を形成させる際に起こる酸化物の発塵現象が防止できると共に、記録密度の向上を図ることができるクロムターゲット用焼結成形体を有利に製造する技術を提案することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、上掲の目的実現のために鋭意研究を行った結果、以下に示すような本発明に想到した。

(1) 金属クロム中に、クロム酸化物結晶粒子を分散させてなるクロムターゲット用焼結成形体を製造するにあたり、固溶酸素またはクロム酸化物結晶を含有する金属クロム粉末を直接、熱間静水圧プレス成形処理することにより、金属クロム中に、粒径 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ のクロム酸化物結晶粒子を析出または結晶成長させた焼結体とすることを特徴とする高酸素クロムターゲット用焼結成形体の製造方法。

(2) 金属クロム中に、クロム酸化物結晶粒子を分散させてなるクロムターゲット用焼結成形体を製造するにあたり、固溶酸素またはクロム酸化物結晶を含有する金属クロム粉末および／または酸化クロム粉末とを混合し、次いで、その混合粉末を熱間静水圧プレス成形処理することにより、金属クロム中に、粒径 $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ のクロム酸化物結晶粒子を析出または結晶成長させた焼結体とすることを特徴とする高酸素クロムターゲット用焼結成形体の製造方法。

【0012】

【作用】本発明にかかるターゲット用原料、即ち、高酸素含有クロムターゲット用焼結成形体の製造方法は、この焼結成形体中の金属クロムの中に、クロム酸化物結晶粒子を、当該酸化物結晶粒子を構成する総ての結晶の表面の少なくとも一部が前記金属クロムに接した状態で均一に分散している状態の高酸素クロムターゲット用焼結成形体を得る方法である。このような焼結成形体は、酸化物が金属クロム中にほぼ均一に分散した状態の成形体、即ち、ターゲットとなるので、このクロムターゲットを使って、所定の板材上にスパッタリングして金属クロムを蒸着させることにより薄膜を形成する場合、酸化物の発塵現象を効果的に防止でき、ヘッドクラッシュなどの極めて少ない高密度の磁気記録媒体等を得ることができる。

【0013】本発明製造方法によって得られる焼結成形体中におけるクロム酸化物結晶粒子とは、金属クロム中に固溶して内在する酸素を析出させたもの、および酸化物結晶をさらに結晶成長させたもののどちらか一方または両方を含むものをいう。また、このクロム酸化物結晶粒子は、その酸化物結晶粒子を構成する総ての結晶の表面の少なくとも一部が金属クロムマトリックスに接した状態であることが重要であり、そのためには、単結晶粒子、および単結晶粒子が二次元的にまたは連鎖状につながった状態にある粒子になることが好ましい。なお、本発明において、高酸素とは、約 $1000 \sim 10000 \text{ ppm}$ の酸素濃度のことをいう。

【0014】このような焼結成形体中のクロム酸化物結晶粒子は、粒径が $0.1 \sim 100 \mu\text{m}$ 、好ましくは $0.1 \sim 20 \mu\text{m}$ 以下の粒子とする。この理由は、粒径が $100 \mu\text{m}$ を超えると、粒子が割れやすくなり、割れた場合には発塵現象を引き起こす恐れがあるからである。

【0015】このようなクロム酸化物結晶粒子を含む焼

結成形体は、

① 固溶酸素または酸化物結晶を含む金属クロム粉、またはこの金属クロム粉にさらに酸化クロム粉を加えた混合クロム原料粉を、

② HIP処理することによって、クロム酸化物結晶粒子を成長させることによって得られたものである。

このHIP処理によって、固溶酸素を析出させまたはクロム酸化物結晶を成長させる理由は、三次元的集合体を形成しないクロム酸化物結晶粒子を均一な大きさと均一に分布した状態のクロムターゲット用焼結成形体が、簡易かつ確実に得られるからである。

【0016】本発明製造方法において、出発原料である金属クロム粉に含まれる酸化物結晶または酸化クロム粉末の粒径は、 $5 \mu\text{m}$ 以下であることが好ましい。この理由は、酸化物結晶または酸化クロム粉末の粒径が $5 \mu\text{m}$ を超えると、成長後の粒子径を $100 \mu\text{m}$ 以下に制御しにくいからである。

【0017】本発明にかかる製造方法は、固溶酸素またはクロム酸化物結晶を含有する金属クロム粉、もしくは Cr_2O_3 等の酸化クロム粉末を混合した混合クロム原料粉、あるいはそれらの予備成形体を、脱気した成形容器内に装入し、不活性ガス雰囲気中において、等方的に加圧しながら加熱焼結するHIP処理する方法である。

【0018】また、本発明製造方法において、原料として用いる金属クロム粉は、ターゲットに求められる純度、組成を満足するものであれば、例えばいわゆる電解法やテルミット法など、いかなる製法によるものでよい。従って、複数の製法、純度、組成の金属クロムを混合しても本発明の効果を十分に奏することができる。さらに、本発明においては、著しい酸化あるいは還元反応を生じない限り、目的に応じ、酸素、クロム以外の元素を添加することができる。

【0019】なお、本発明において、固溶した酸素あるいは固溶酸素とは、学術的に厳密な意味での固溶ではなく、原子レベルで混合された極微細な酸化物粒子あるいは、本発明にかかるターゲット用成形体の金属部を酸等で溶解し、酸化物粒子を抽出採取した時に回収できない程度の酸化物の形態で存在する酸素も含めるものとする。

【0020】（実施例1）酸素を約 4500 ppm 含有する金属成分の純度が 99.8% である電解法で製造した金属クロム（試料No.1：化学分析値を表1に示す）を粉碎し、 48 メッシュ のふるいを通して得た金属クロム粉を所定の条件でHIP処理を施した。このHIP処理で得られた焼結成形体の酸素含有形態を観察し、解析したところ、金属クロム中に均一に分散し、かつ三次元的集合体を形成していない Cr_2O_3 粒子を確認した。また、出発混合原料の酸化クロム粉末の一次粒子の平均粒径が $0.4 \mu\text{m}$ 程度であったものが、このHIP処理により結晶成長し、 $0.1 \sim 5 \mu\text{m}$ の結晶粒径となっていることが確認され

5

た。次に、このような本発明にかかるクロムターゲット用原料成形体を所定の形状に加工し、得られたターゲットを用いてスパッタリングによる成膜を行ったところ、発塵現象が極めて少ないことが確認された。

【0021】（実施例2）金属成分の純度が99.9%である電解法で製造した金属クロム（試料No.2：化学分析値を表1に示す）を粉砕し、目標酸素含有量が4000～5000 ppm となるように、48メッシュのふるいを通過した金属クロム粉末 100重量部にCr₂O₃ 粉末を添加混合した後、所定の条件でHIP処理を施した。このHIP処理で得られた焼結成形体の酸素含有形態を観察し、解析したところ、金属クロム中に均一に分散し、かつ三次元的集合体を形成していないCr₂O₃粒子を確認した。また、出発 *

6

*混合原料の酸化クロム粉末の一次粒子の平均粒径が0.4 μm程度であったものが、このHIP処理により結晶成長し、0.1～5 μmの結晶粒径となっていることが確認された。さらに、混合するCr₂O₃ 粉末の一次粒径を変化させることにより、かかる成形体に分散するクロム酸化物粒子の平均粒径を0.1 μm～約50 μmまで変化させることができることが確認された。次に、このような本発明にかかるクロムターゲット用原料成形体を所定の形状に加工し、得られたターゲットを用いてスパッタリングによる成膜を行ったところ、発塵現象が極めて少ないことが確認された。

【0022】

【表1】

(ppm)

金属クロム	Fe	Si	Al	O	N	C	S	Cr
試料 No.1	600	<10	<10	4500	200	40	220	残部
試料 No.2	22	<10	20	500	50	50	220	残部

【0023】

【発明の効果】以上説明したように本発明によれば、スパッタリングによる成膜時の発塵現象を効果的に防止できる酸素含有形態である高酸素クロムターゲット焼結成

形体を、単にHIP処理をするという簡易な方法で簡単に提供することができる。これにより、突起のない平滑な酸素含有クロム皮膜を被成することが可能となり、磁性体の記録密度の向上を図ることができる。

フロントページの続き

(72)発明者 藤沼 龍彦

東京都中央区日本橋小網町8番4号 日本
重化学工業株式会社本社内

(72)発明者 富岡 秀徳

東京都中央区日本橋小網町8番4号 日本
重化学工業株式会社本社内